

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-162650

(43)Date of publication of application : 22.06.1990

---

(51)Int.Cl. H01M 4/88

---

(21)Application number : 63-319008

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 15.12.1988

(72)Inventor : ARAKANE ATSUSHI

---

## (54) MANUFACTURE OF CATALYST

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To increase the stability of a catalyst by using a solvent for uniformly dispersing a catalyst material and a solvent for forming a catalyst and by removing only the solvent for dispersion by utilizing the difference between fusing points and boiling points when the catalyst of a phosphoric acid fuel cell is manufactured.

**CONSTITUTION:** High corrosion resistance and high stability are required in all materials including a catalyst used in a phosphoric acid fuel cell. Containing organic materials unnecessary for catalytic action in the catalyst is prevented when the catalyst is manufactured. A support on which a catalyst component is supported and a binder are dispersed in the first solvent and the second solvent which has lower fusing point and boiling point is mixed with the first solvent. The mixed solution is cooling dried within a stable temperature range to remove the first solvent. A lamellar catalyst is formed with a mixture of the binder and the second solvent. The paste preparing organic material such as ethylene glycol dimethyl ether is removed.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-162650

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 4/88

識別記号

K

庁内整理番号

7623-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)6月22日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 触媒の製法

⑯ 特 願 昭63-319008

⑰ 出 願 昭63(1988)12月15日

⑱ 発 明 者 荒 金 淳 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
中央研究所内

⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

触媒の製法

2. 特許請求の範囲

(1) ① 触媒活性成分を担持した担体および結着剤を第1の溶媒に分散させた分散液と、第1の溶媒よりも融点が高いまたは沸点が高い第2の溶媒とを混合する工程、

② 第2の溶媒の融点が第1の溶媒の融点よりも低い場合には第2の溶媒が液相として安定である温度範囲内で該混合液を冷却乾燥し、または第2の溶媒の沸点が第1の溶媒の沸点よりも高い場合には第2の溶媒が液相として安定である温度範囲内で該混合液を加熱乾燥し、第1の溶媒を除去する工程および

③ えられた担体と結着剤と第2の溶媒との混合物を用いて層状の触媒層を形成する工程からなることを特徴とする触媒の製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は触媒の製法に関する。

〔従来の技術〕

リン酸型燃料電池などのような腐蝕性の強い材料(リン酸型燃料電池では電解質のポリリン酸)が用いられている機器に使用する部材には、触媒を含めてすべて耐蝕性および安定性を有するものが用いられる。

リン酸型燃料電池に一般に用いられている層状の触媒層の製法について以下にのべる。

たとえば、コルデッシュ(Kordesch)らの「エレクトロヒミカ・アクタ(Electrochimica Acta.) Vol.29, No.11(1984)p.1589」(この文献では、特定の用途について限定していないが、記載されている電解質種などから、リン酸型燃料電池用の触媒層に適用できるのは明らかである)では、電極を作製する際、有機物を用いて触媒をペースト化し、触媒を層状に成形するという方法がとられている。有機物を添加する目的としては、層状の触媒に成形するための装置に供給する材料(ベース

ト)の粘度などを調整すること(浸漬法のばあい)、触媒層中にガス拡散のために必要な細孔を形成させることなどが考えられる。なお、本明細書においては、このような目的で用いられる有機物を、ペースト調製用有機物ともいう。

このうち、ペーストの粘度を調整するために用いられる有機物の例としては、前記文献の第4図に示されているように、セルロースの一種であるNa-CMC(カルボキシメチルセルロースナトリウム塩)があげられる。Na-CMCは、水溶性であり、前記文献に示されているように、カーボン担体に白金を担持させてえられた白金触媒と、テフロンディスプレイバージョンとから調製されたペーストのための粘度調整剤である。また、触媒層中にガス拡散のために必要な細孔を形成させるために用いられる有機物の例としては、前記文献の第3図に砂粒が、第4図には炭酸アンモニウムがそれぞれあげられている。これらの物質は前記文献の焼成温度では完全に分解するか、もしくは残存しても少量である。

電池の運転時にこの残存物がリン酸によって腐蝕を受け、触媒中に局部的に電解質過多の部分が生じ、触媒中でのガス拡散を阻害するなどの問題が生じる。

#### [課題を解決するための手段]

本発明は、前記のような問題点を解消するためになされたものであり、触媒中に触媒としての機能に必要な有機物を含有しない触媒の製法をうることを目的とする。

すなわち、本発明は、①触媒活性成分を担持した担体および結着剤を第1の溶媒に分散させた分散液と、第1の溶媒よりも融点が高いまたは沸点が高い第2の溶媒とを混合する工程、

②第2の溶媒の融点が高い第1の溶媒の融点よりも低いばあいには第2の溶媒が液相として安定である温度範囲内で該混合液を冷却乾燥し、または第2の溶媒の沸点が高い第1の溶媒の沸点よりも高いばあいには第2の溶媒が液相として安定である温度範囲内で該混合液を加熱乾燥し、第1の溶媒を除去する工程および

さらに他の文献、たとえばディー・バスマジアン(D. Basmajian et al)らの「ジャーナル・オブ・キャタリシス(JOURNAL OF CATALYSIS), 1, (1962)p.547」には、ポリエチレングリコールやポリビニルアルコールを用い、この熱分解によって細孔を形成させることが記載されている。

#### [発明が解決しようとする課題]

従来の触媒の製法においては、その成形過程にペースト調製用有機物が用いられているが、このばあいには製造工程中に完全にペースト調製用有機物が分解され、触媒から除去されることが望ましい。そのためには、触媒の焼成温度(330~360℃程度)にて完全に分解・除去されるペースト調製用有機物を選択すべきである。ところが、ペースト粘度を調整したり、触媒に細孔を形成させたりするために用いられているペースト調製用有機物は除去されにくく、とくに多孔質の触媒層を製造するばあいは、ペースト調製用有機物の除去は一層困難である。

ペースト調製用有機物が触媒の中に残存すると、

③えられた担体と結着剤と第2の溶媒との混合物を用いて層状の触媒を形成する工程からなることを特徴とする触媒の製法に関する。

#### [作用・実施例]

本発明の製法は、リン酸型燃料電池、KOHなどを電解質とするアルカリ型燃料電池、固体高分子電解質燃料電池などの燃料電池用触媒層や、その他の触媒の製造に適用することができる。

本発明の製法においては、触媒活性成分を担持させた担体(以下、担体(A)という)と結着剤とを均一に分散・混合させるために、第1の溶媒中に担体(A)および結着剤が分散せしめられる。

前記担体(A)は目的とする触媒の用途に応じて選択すればよく、たとえばカーボン粉末、グラファイト、チタンカーバイドなどの担体に、白金、白金・クロム合金などの触媒活性成分を担体(A)中の割合が5~20%(重量%、以下同様)、通常10%になるように担持させたものなどが用いられる。担体に触媒活性成分を担持させる方法にもとくに限定はなく、たとえば米国特許第3992331号

明細書に記載されているような、白金の結体の溶液を担体に含浸させたのち、白金に還元する方法などが適用される。

前記結着剤にとくに限定はなく、その具体例としては、たとえば四フッ化エチレン樹脂などがあげられる。

前記第1の溶媒は、担体(A)と結着剤とを均一に分散させやすく、のちの工程で除去しやすいものであればとくに限定されない。このような第1の溶媒の具体例としては、たとえば水、イソプロピルアルコールなどのアルコール、水-アルコールの混合溶媒などがあげられる。

前記担体(A)と結着剤の使用割合は、重量比で担体(A)/結着剤が70/30~40/60、さらには60/40~50/50であるのが好ましい。結着剤の割合が70/30未満では触媒層が電解質溶液で過度にぬれる傾向があり、50/50をこえると、逆に電解質溶液によるぬれが少なくなり、反応面積が減少する傾向がある。

また、前記担体(A)および結着剤と第1の溶媒

りも10℃以上、さらには20℃以上低いものであるのが好ましく、または第1の溶媒の沸点よりも10℃以上、さらには20℃以上高いものであるのが好ましい。

前記第2の溶媒の具体例としては、たとえば第1の溶媒が水や水とアルコールの混合溶媒のばあいには、エチレングリコールジメチルエーテル(b.p.-58℃)、エチレングリコールモノエチルエーテル(b.p.135℃)などがあげられる。

前記第2の溶媒の使用量は、第1の溶媒を除去したのちの触媒層の成形方法などによっても異なるが、通常、触媒層の固形分100部に対して、

200~1000部、さらには300~600部であるのが好ましい。該使用量が200部未満では、触媒層成形時における成膜性がわるくなる傾向があり、また、1000部をこえると稀釈しすぎであり成形しにくくなる傾向がある。

第2の溶媒の混合方法は、均一な混合液を調製しうるかぎりとくに限定はない。

ついで、この混合液から第1の溶媒を除去する

との使用割合は、活性金属を含む担体と結着剤の固形分100部(重量部、以下同様)に対して200~1000部、さらには300~600部であるのが好ましい。該割合が200部未満では触媒と結着剤の分散性がわるくなる傾向があり、1000部をこえると溶媒を除去するために多大な時間が必要となる傾向がある。

第1の溶媒に担体(A)および結着剤を分散させる順序、方法にとくに限定はなく、たとえば担体(A)を含む分散液と結着剤を含む分散液とを混合すればよい。

本発明においては担体(A)と結着剤とが均一に混合されることが重要であるので、これらを第1の溶媒に分散させる際に界面活性剤を添加して分散性を向上させたり、分散液に超音波処理を行なって分散性を向上させたりしてもよい。

つぎに、前記担体(A)と結着剤を第1の溶媒に分散させた分散液と、第2の溶媒とを混合して混合液を調製する。

前記第2の溶媒は、融点が第1の溶媒の融点よ

ために、第2の溶媒の融点が第1の溶媒の融点よりも低いばあいには、第2の溶媒が液相として安定な温度範囲内で混合液を冷却し、第2の溶媒の沸点が第1の溶媒の沸点よりも高いばあいには、第2の溶媒が液相として安定な温度範囲で混合液を加熱する。

前記冷却または加熱の際の温度が、第2の溶媒が液相として安定な温度範囲をはずれると、すなわち第2の溶媒が凝固したり凍結したりする温度になると、触媒の分散性の悪化をひきおこし、電極としての機能を低下させる。

前記冷却または加熱の方法は、溶媒の種類などに応じて適宜選択すればよく、たとえば通常の凍結乾燥、加熱乾燥、加熱真空乾燥などの方法が用いられる。

また、冷却または加熱の際の温度以外の条件は、第2の溶媒が液相として安定であり、第1の溶媒を除去しうるような条件である限り、とくに限定はない。

前記第1の溶媒を除去してえられる第2の溶媒

を含有する担体(A)と結 糊の混合物は、成形性の点から粘度2000~30000cP、さらには4000~20000cPの粘潤なペースト状であるのが好ましい。

つぎに、前記混合物を用いて触媒を形成する。

前記触媒の形成方法は、とくに限定されないが、たとえばリン酸型燃料電池に用いる触媒層を形成するにあい前記混合物を攪拌機にて再混合し、粘度を調整するとともに粘度を4000~20000に調整したのち、基材上に塗布し、加熱乾燥、焼成を行なうという方法を用いるのが好ましい。

また、前記加熱乾燥、焼成の方法にもとくに限定はないが、たとえばチッ素雰囲気中、100℃・60分、200℃・60分、250℃・60分のように多段階に乾燥したのち、350℃にて焼成するという条件で行なうことにより、第2の溶媒が完全に分解、除去されたペースト調製用有機物を含まない、細孔の形成された触媒層をうることができる。

第1の溶媒を除去したのち、再度第2の溶媒中に分散させることは難しいので、以上説明したように、本発明の製法においては材料の均一分散を

目的とする第1の溶媒と、触媒層形成時のペーストの粘度および粒度調節機能を有する第2の溶媒が共存する混合液を調製したのち、第1の溶媒のみを除去することによって触媒活性成分を担持させた担体と結着剤との分散性をそこなうことなく粘度が調節された第2の溶媒を主とするペーストをうることができる。このようなペーストを用いることにより、ペースト調整用有機物を含まない、ガス拡散性に優れた触媒層をうることができる。えられた触媒層を用いると、たとえば高活性、長寿命の燃料電池用電極をうることができる。

つぎに、本発明の製法を、リン酸型燃料電池に用いられる触媒層の製造に適用したばあいをあげて、さらに具体的に説明する。

#### 実施例1

白金を10%担持したカーボン粉末(キャボット(Cabot)社のVulcan xc-72R)100g、テフロンディスパージョン(粒径約0.2 $\mu$ m、三井フロロケミカル社のTFE 30J)120g、界面活性剤(ロームアンド ハース社のTriton X-100)10g および第

1の溶媒である水250mlを用い、カーボン粉末とテフロン粒子とが均一に混合されるように攪拌機にて500rpmで2時間混合した。ついで超音波処理を行なって混合液の分散性を向上させた。

つぎに第2の溶媒であるエチレングリコールジメチルエーテル( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、B.P.-58℃)600gを添加し、攪拌機にて300rpmで1時間混合した。

そののち、この混合溶液を-40℃程度で凍結乾燥させて混合液中の水を除去した。

このようにして乾燥された混合物は、粘度15000cPの粘潤なペーストとなった。このペーストをロールコート法により、カーボンペーパー上に厚さ150 $\mu$ mになるように塗布した。これをチッ素気流中、100℃・60分、200℃・60分、250℃・60分乾燥したのち、350℃・20分で焼成した。

えられた触媒層にはエチレングリコールジメチルエーテルなどの有機物は含まれず、またペースト調製用有機物を使用せずに良好な触媒層を製造することができた。

#### 〔発明の結果〕

本発明の製法によれば、触媒材料を均一に分散させるための溶媒と、触媒成形用の溶媒の2種の溶媒を用い、その融点または沸点の差異を利用してまず前者の溶媒のみを除去したので、触媒としての機能に必要な有機物を含有しない耐酸性にすぐれた触媒を製造することができ、触媒性能の安定性を向上させるという効果を奏する。

代 理 人 大 岩 増 雄